

(54) FLEXIBLE TUBE

(11) 4-132739 (A) (43) 7.5.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-256679 (22) 25.9.1990
 (71) TERUMO CORP (72) OSAMI SHINONOME
 (51) Int. Cl⁵. C08J5/00, C08L47/00, F16L11/04//C08L23/00

PURPOSE: To provide the subject flexible tube composed of a polymer composition containing an olefinic polymer and syndiotactic polybutadiene, excellent in flexibility elasticity and oil resistance and useful for medical treatment and industrial use.

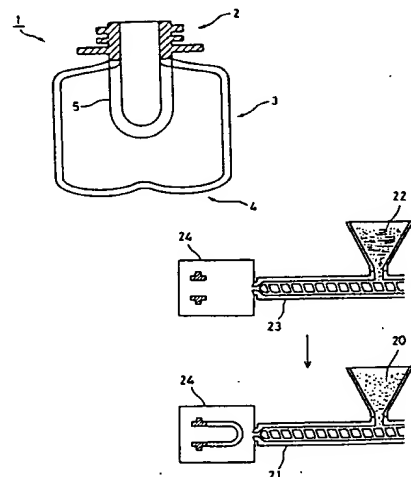
CONSTITUTION: An objective tube composed of a polymer composition containing an olefinic polymer (preferably PE, PP or polymer mainly composed of PE and/or PP) and syndiotactic-1,2-polybutadiene preferably in a weight ratio of (30-80)/(70-20).

(54) SATURATED POLYESTER BOTTLE AND PRODUCTION THEREOF

(11) 4-132740 (A) (43) 7.5.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-254615 (22) 25.9.1990
 (71) MITSUI PETROCHEM IND LTD (72) KOJI NIIMI(2)
 (51) Int. Cl⁵. C08J5/00, B29C49/06, B29C49/08, C08K3/00, C08L67/02//B29K67/00, B29K105/16, B29L22/00, C08L67/02

PURPOSE: To obtain the subject bottle excellent in heat resistance and transparency by injection molding a filler-containing saturated polyester into a perform of a plug part, then injection molding the saturated polyester into a perform forming a body part and a bottom part using another molding machine and blow molding the performs.

CONSTITUTION: A saturated polyester 20 and a filler-containing saturated polyester 22 are supplied respectively to the first injection molding machine 21 and the second injection molding machine 23. The filler-containing polyester 22 is injected in a mold 24 to form a perform of a plug part 2 and the saturated polyester 20 is then injected in a mold 24 to form a perform 5 constituting a body part 3 and a bottom part 4 of a bottle 1. The resultant performs 5 are subjected to blow molding, thus obtaining the objective bottle 1 having the plug part 2 composed of an unstretched filler-containing saturated polyester containing 40-99.9 pts.wt. saturated polyester and 0.1-60 pts.wt. filler, the body part 3 composed of a stretched saturated polyester and the bottom part 4 composed of an unstretched or stretched saturated polyester.

**(54) FAR INFRARED-RADIATING MATERIAL AND PRODUCTION THEREOF**

(11) 4-132741 (A) (43) 7.5.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-254076 (22) 26.9.1990
 (71) SHIZUO WATANABE (72) SHIZUO WATANABE
 (51) Int. Cl⁵. C08J5/00//C08L89/00

PURPOSE: To obtain the subject material having a specified spectral radiation dose rate by blending a specified amount of a specified inorganic powder with a protein, allowing the resultant mixture to stand, subsequently heat forming under pressure, then cooling the formed material and subsequently treating the cooled material with an aqueous formaldehyde solution and a hot water.

CONSTITUTION: With (A) 100 pts.wt. protein (B) 5-25 pts.wt. inorganic powder containing 75-76wt.% SiO₂, 16-17wt.% Al₂O₃, 0.5-1.0wt.% Fe₂O₃, 2.5-3.0wt.% K₂O and 0.5-1.0wt.% Na₂O is blended. Water or an aqueous alcohol solution is admixed therewith and the resultant mixture is allowed to stand for a prescribed time. After crushing as necessary, heat treatment under pressure is carried out and the above-treated material is formed and subsequently cooled. The cooled material is then treated with an aqueous formaldehyde solution, subsequently dried and further treated with hot water, thus obtaining the objective material having a spectral radiation dose rate of almost constantly $\geq 95\%$ within a range of 600-2200cm⁻¹ wavelength.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-132739

⑬ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成4年(1992)5月7日
C 08 J 5/00	CES	8517-4F	
C 08 L 47/00	LKJ	7142-4J	
F 16 L 11/04		7123-3J	
// C 08 L 23/00	LCB	7107-4J	
C 08 L 23:00			

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 軟質チューブ

⑯ 特 願 平2-256679

⑰ 出 願 平2(1990)9月25日

⑱ 発 明 者 東 雲 修 身 静岡県富士宮市三園平818番地 テルモ株式会社内

⑲ 出 願 人 テルモ株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

軟質チューブ

<産業上の利用分野>

本発明は、医療用や工業用として有用な、柔軟性および弾性に富み、しかも優れた耐油性を有する軟質チューブに関する。

2. 特許請求の範囲

(1) オレフィン系重合体とシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンとを有する重合体組成物から形成されることを特徴とする軟質チューブ。

(2) 前記オレフィン系重合体が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンおよび／またはポリプロピレンを主成分とする重合体、からなる群の1種あるいは2種以上の重合体である請求項1に記載の軟質チューブ。

(3) 前記重合体組成物におけるオレフィン系重合体／シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンの重量比が30～80／70～20である請求項1または2に記載の軟質チューブ。

<従来の技術>

各種の医療用途、工業用途に軟質チューブが適用されている。このような軟質チューブには、耐久性はもちろんのこと、優れた柔軟性、弾性が要求され、かつ用途、特に工業用途においては各種の油類に接触した際にも膨潤等をしない、耐油性が要求される。

このような軟質チューブの材料としてオレフィン系重合体が各種適用されているが、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系重合体は汎用性、化学的安定性には優れるものの柔軟性、弾性等を有さず、チューブ、特に軟質チューブの分野ではその用途が制限される。

また、オレフィン系重合体のうちエチレン-酢酸ビニル共重合体は、いわゆる熱可塑性エラストマーとしての性質がチューブ用途に利用されているが、柔軟性が十分ではなく、また、柔軟性を向上するために酢酸ビニル含有量を増加すると、結晶性や融点が低下し、耐熱性の点で問題が生じる。

<発明が解決しようとする課題>

このような理由から、オレフィン系重合体を軟質チューブに適用するための各種の改質が行われているが、特に耐油性の点で満足の行く結果が得られてないのが実情である。

例えば、特開昭62-53670号、同62-53671号、および同62-53672号の各公報には、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、および熱可塑性低結晶 α -オレフィン樹脂等を適宜配合してなる組成物からなるなる薬剤吸着のない輸液用連結チューブが開

すなわち本発明は、オレフィン系重合体とシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンとを有する重合体組成物から形成されることを特徴とする軟質チューブを提供する。

また、前記オレフィン系重合体が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンおよび／またはポリプロピレンを主成分とする重合体、からなる群の1種あるいは2種以上の重合体であるのが好ましい。

また、前記重合体組成物におけるオレフィン系重合体／シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンの重量比が30～80／70～20であるのが好ましい。

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の軟質チューブは、基本的にオレフィン系重合体とシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンとを有する重合体組成物を骨子として形成されるものである。

本発明に適用されるオレフィン系重合体とし

示されている。しかしながら、ここで適用されるポリスチレン-ポリブタジエン系コポリマー、エチレン-プロピレン系コポリマー等のエラストマーは耐油性に乏しいため、得られるチューブが油類の影響を受け易いものとなってしまう、特に工業用軟質チューブとしての適性に欠けることが指摘されている。

本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決することにより、良好な柔軟性および弾性を有し、しかも耐油性にも優れる軟質チューブを提供することにある。

<課題を解決するための手段>

前記目的を達成するために、本発明者は鋭意検討を重ねた結果、軟質チューブの材料としてオレフィン系重合体に特定構造のポリブタジエンを組み合わせた重合体組成物を適用することにより、良好な柔軟性および弾性を有し、しかも耐油性にも優れる軟質チューブを実現できることを見出し、本発明を成すに至った。

ては、公知のポリオレフィンあるいはその共重合体が各種適用可能であるが、具体的には高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等のポリエチレン類、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、さらに、これら各重合体の共重合体、これらを主成分とする各種の重合体組成物、からなる群より選ばれた1種あるいは2種以上が好適に例示される。

好ましくは、密度が0.91～0.94 g/cm³程度のポリエチレンである。このようなポリエチレンとしては、エチレンを高圧下でラジカル重合する等によって得られる主鎖と長鎖分岐とからなる低密度ポリエチレン；エチレンと、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等の、少量、好ましくは1～10mol%の α -オレフィンとをチーグラ触媒の存在下で低圧重合することによって得られる直鎖状低密度ポリ

エチレン等が特に好適に適用可能である。

そして、軟質チューブの材料となる重合体組成物の成形性や、得られる軟質チューブの柔軟性や弾性等の力学的性質等の点で、温度190℃、荷重2.160gの条件で測定したメルトフローインデックスが（以下、MFIとする）0.5～5.0のものが、より好ましくは1.0～3.0のものが好適に適用される。

本発明の軟質チューブは、このようなオレフィン系重合体と、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンとを有する重合体組成物より整形されるものである。

本発明において、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンとは1, 2-型付加結合が85%以上、好ましくは90%以上のシンジオタクチック型ポリブタジエンを意味するものであり、例えばブタジエンをチーグラ触媒のような配位イオン重合触媒を用いて溶液重合する方法によって得ることができる。

本発明の軟質チューブにおいては、前述のオ

適宜決定されればよく、特に限定はないが、通常オレフィン系重合体／ポリブタジエンの重量比で30～80／70～20、好ましくは35～70／65～30程度である。なお、重合体組成物におけるポリブタジエンの含有量を多くすることにより、より弾性と柔軟性に富んだ軟質チューブを得ることができる。

このような組成からなる重合体組成物は、ブレンド法等の公知の各種の方法で製造することができる。一例としては、二軸溶融混練機を用い、所定割合のオレフィン系重合体とポリブタジエンのペレットを150～250℃で均一混合し、所定の重合体組成物とする方法が例示される。また、いずれか一方の成分の含量が高いペレットを作製し、成形時に所定の割合に調整する、いわゆるマスターバッチ法も適用可能である。

本発明の軟質チューブにおけるこのような重合体組成物は、本発明の趣旨を損なわない範囲において、加工性、強度等を向上する目的で、

レフィン系重合体と共に、このようなシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン（以下、ポリブタジエンとする）を適用することにより、柔軟性、弾性等の点で優れた特性を実現することができ、また、このポリブタジエンは結晶性であるので、優れた耐油性も得ることができる。

本発明に適用されるポリブタジエンは、得られる軟質チューブの生産性、加工性、力学的性質等の点で、温度150℃、荷重2.160gの条件で測定したMFIが1～10程度のものが好ましい。特に、MFIが2～8程度のものを用いることにより、加工性、力学的性質等の点でより好ましい結果を得る。

本発明の軟質チューブを形成する重合体組成物は、基本的に上記のようなオレフィン系重合体とポリブタジエンとからなるものである。この重合体組成物における両者の含有量比は、本発明の軟質チューブの用途に応じて、要求される柔軟性、弾性、さらには耐油性等によって

ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン等の樹脂を第三成分として含有してもよい。さらに必要に応じて耐熱剤、耐光剤、難燃剤、顔料、補強剤等を添加してもよい。

このようにして得られた重合体組成物より、本発明の軟質チューブを成形する方法には特に限定はなく、溶融押出成形等公知の方法によればよい。なお、この際において、加工時や使用時のブロッキングの防止や操作性、取り扱い性等の向上を目的としてチューブの内面や外面を粗面化したり（エンボス加工も含む）、ブロッキング防止剤、スリップ剤等を添加してもよい。

また必要に応じて、成形後に硫黄加硫剤、有機過酸化化合物加硫剤等の各種の加硫剤を添加してもよく、γ線、電子線等の放射線で架橋反応を促進し、得られた軟質チューブの硬度を調整してもよい。

このようにして得られた本発明の軟質チューブは、優れた柔軟性、弾性、さらには耐油性を

生かして、医療用、工業用等の各種の用途に好適に適用可能である。

＜実施例＞

以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

本発明の軟質チューブを製造するために、下記表1に示される各種の重合体のペレットを用意した。

重合体	特 性
A ₁	密度0.92g/cm ³ 、MFI 2.0の高圧法低密度ポリエチレン
A ₂	1-ブテンを共重合成分とする、密度0.92g/cm ³ 、MFI 2.1の線状低密度ポリエチレン
B ₁	1, 2結合率87%、MFI 3のシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン
B ₂	1, 2結合率90%、MFI 3のシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン
C ₁	ポリスチレンと1, 4-ポリブタジエンのブロックコポリマー（ポリスチレン含量30重量%）
C ₂	エチレン-酢酸ビニルコポリマー（酢酸ビニル含有量25重量%）

表1に示される重合体のペレットを組み合わせ、あるいは単体で、二軸熔融混練押出機を用いて下記表2に示される組成（重量比）の重合体組成物のペレットを得た。

このようにして得られた重合体組成物のペ

レットを単軸の熔融押出機に供給し、180℃で丸ダイから押出し、水冷して、外径5mm、内径3mmの軟質チューブを巻取った。得られた軟質チューブに異物の発生や不均一断面等の問題はなく、操業性は良好であった。

このようにして得られた軟質チューブに付いて、下記の試験を行った。

〔柔軟性試験〕

JIS K 6301に準じて、150%モデュラスを測定した。

〔耐油性試験〕

JIS K 6301に準じて、10cm長のチューブを40℃のNo.2油に24時間浸漬し、重量の増加率を測定した。

結果を表2に示す。

表 2

サンプルNo.	重合体組成物 (重量比)	チューブの特製	
		モデュラス [kg/cm ²]	重量増加率 [%]
1 (本発明例)	A ₁ / B ₁ = 60 / 40	130	1.4
2 (本発明例)	A ₁ / B ₁ = 45 / 55	90	1.7
3 (本発明例)	A ₂ / B ₁ = 50 / 50	110	1.6
4 (本発明例)	A ₁ / B ₂ = 50 / 50	115	1.5
5 (本発明例)	A ₂ / B ₂ = 50 / 50	120	1.3
6 (比較例)	C ₁ / B ₁ = 50 / 50	120	1.6
7 (比較例)	C ₂ 単体	250	1.2

表2に示される結果より、本発明の軟質チューブは、モデュラスが低く柔軟性に富み、しかも油に対する膨潤度が小さく、耐油性にも優れることがわかる。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

<発明の効果>

以上説明したように、本発明の軟質チューブは、良好な柔軟性および弾性を有し、しかも耐油性にも優れるので、輸液チューブ等の医療用途や各種工業用途とに極めて有効に適用が可能である。また、このような優れた特性を有するにも関わらず、従来のチューブの製造方法がそのまま適用可能であるので、生産性も良好であり、その工業的価値は極めて高い。